

This corresponds to

\* US-A-5053471  
Y. US-A-5164469

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

平1-132626

⑫ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 08 G 61/08  
G 02 B 1/04  
G 11 B 7/24

識別記号

NLH

庁内整理番号

2102-4J  
7915-2H  
Z-8421-5D

⑬ 公開 平成1年(1989)5月25日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全14頁)

⑭ 発明の名称 光学材料

⑮ 特 願 昭62-288528

⑯ 出 願 昭62(1987)11月17日

⑰ 発 明 者 後 藤 幸 平 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内  
⑱ 発 明 者 小 宮 全 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内  
⑲ 発 明 者 山 原 登 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内  
⑳ 発 明 者 飯 尾 章 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内  
㉑ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号  
㉒ 代 理 人 弁理士 大井 正彦

# 明 細 書

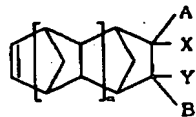
## 1. 発明の名称

光学材料

## 2. 特許請求の範囲

1) 下記一般式(1)で表わされる少なくとも1種の化合物の重合体または該化合物と他の共重合モノマーとを重合させて得られる重合体を、水素添加して得られる重合体からなることを特徴とする光学材料。

一般式(1)



[式中 AおよびBは水素原子または炭素数1~10の炭化水素基、XおよびYは水素原子、炭素数1~10の炭化水素基、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換された炭素数1~10の炭化水素基、 $(\text{CH}_2)_n\text{COOR}^1$ 、 $(\text{CH}_2)_n\text{OCOR}^1$ 、 $(\text{CH}_2)_n\text{CN}$ 、 $(\text{CH}_2)_n\text{CONR}^2\text{R}^3$ 、 $(\text{CH}_2)_n\text{COOZ}$ 、 $(\text{CH}_2)_n\text{OCOZ}$ 、

$(\text{CH}_2)_n\text{OZ}$ 、 $(\text{CH}_2)_n\text{U}$ またはXとYから形成され

$\begin{matrix} -\text{CO} \\ >\text{O} \end{matrix}$ もしくは $\begin{matrix} -\text{CO} \\ >\text{NR}^4 \end{matrix}$ を示し、Xおよ

びYの少なくとも1つは水素原子および炭化水素基から選ばれる基以外の基、nは0または1である。なお、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ は炭素数1~20の炭化水素基、Zは炭化水素基またはハロゲンで置換された炭化水素基、Uは $\text{SiR}^5\text{O}_{3-p}$ ( $\text{R}^5$ は炭素数1~10の炭化水素基、Oはハロゲン原子、 $-\text{OCOR}^6$ または $-\text{OR}^6$ 、pは0~3の整数を示す)、nは0~10の整数を示す。]

## 3. 発明の添付な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、ビデオディスク、コンパクトディスク、追記可能な光ディスク、記録・消去・再生可能な光ディスク、プラスチックレンズなどの材料として好適に使用される光学材料に関するものである。

[従来の技術]

近年において、透明性樹脂は、自動部品、照

明細書、電気部品、鏡筒など通常の透明性が要求される成形材料として使用される以外に、光学的性質を改良する光学材料として応用されてきている。そして光学材料としては、単なる透明性のみならず、これまで以上に従来の透明性樹脂では満足し得ない高屈折率の樹脂が要求されている。

例えば、光学材料としての充ディスクの基板材料としては、ポリカーボネート樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリシクロヘキシルメタクリレート樹脂、アルキルメタクリレートとメチルメタクリレート、スチレンまたは他の単合体との共重合体樹脂、高屈折率エステルを有するメタクリルエステルを含む重合体、チーグラー・ナッター触媒によるエチレンとノルボルネン系炭化水素化合物による共重合体（特開昭61-292601号公報）やメタセシス触媒によるテトラシクロドデセン系炭化水素化合物の単独、またはノルボルネン系炭化水素化合物による開環（共）重合体を水素添加して得られる重合体（特開昭60-26024号公報）、あるいは活性官能基を有するノルボルネン

また、チーグラー・ナッター系触媒から得られるノルボルネン系炭化水素（共）重合体やメタセシス開環重合によるテトラシクロドデセン系炭化水素化合物の単独、またはノルボルネン系炭化水素（共）重合体を水素添加して得られる重合体は、屈折率、吸水性および耐熱性の点においては改善されているものの、接合に因する活性基をもたないため、配線に対する接合性が劣るという欠点を有している。

また、活性基を有するノルボルネン系樹脂の開環（共）重合体からなる光学材料は、活性基の存在により配線との接合性は改善されるものの、ガラス転移温度を高くするような活性官能基を選択すれば、飽和吸水率が高くなり、一方、飽和吸水率を低くするような活性官能基を選択すれば、ガラス転移温度が低くなってしまいうため、高いガラス転移温度と低吸水性の両方を共に満足することが困難であった。

さらに、ポリマーの構造に不飽和二重結合を含むため、長期の耐久性が懸念される問題を有して

いる。開環重合体または開環共重合体からなる光学材料（特開昭62-19801号公報、特開昭62-19802号公報）が知られている。

（発明が解決しようとする問題点）

しかしながら、上述の光学材料は、特に充ディスクの基板材料として要求される低屈折率、低吸水性、機械的強度、配線に対する接合性のすべてを満足するものではない。

例えば、屈折率が大きいポリスチレン樹脂やポリカーボネート樹脂は、レーザー光による光分解時にエラーが多くなり、また吸水性の大きいポリメチルメタクリレート樹脂は、吸湿によって変形が生ずるために光分解時にエラーが多くなると共に、吸湿による配線回路の劣化が生ずるおそれが多い。またポリシクロヘキシルメタクリレート樹脂は、ガラス転移点が低いため耐熱性が劣るという問題点があり、メチルメタクリレートとの共重合体は吸水性が大きく、一方スチレンとの共重合体は屈折率が低下して光学的性質が劣ったものとなる。

いる。

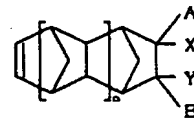
以上のように、従来、十分な光学的性質、低吸水性、耐熱性および配線に対する優れた接合性（耐久性）を有する光学材料としては、好適なものとは殆ど得られていないのが現状である。

（問題点を解決するための手段）

本発明は、優れた光学的性質、低吸水性、および耐熱性を有する光学材料を提供することを目的とする。

本発明の光学材料は、下記一般式（I）で表わされる少なくとも1種の化合物の重合体、または該化合物と他の共重合性モノマーとを重合させて得られる重合体を、水素添加して得られる重合体からなることを特徴とする。

一般式（I）



（式中 A および B は水素原子または炭素数 1～10

の炭化水素基、X および Y は水素原子、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換された炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、

$(\text{CH}_3)_n\text{COOR}^1$ 、 $(\text{CH}_3)_n\text{OCOR}^1$ 、 $(\text{CH}_3)_n\text{CN}$ 、  
 $(\text{CH}_3)_n\text{CONR}^2\text{R}^3$ 、 $(\text{CH}_3)_n\text{COZ}$ 、 $(\text{CH}_3)_n\text{OCOZ}$ 、  
 $(\text{CH}_3)_n\text{OZ}$ 、 $(\text{CH}_3)_n\text{N}$  または X と Y から構成され  

$$\begin{array}{c} -\text{CO} \\ > \text{O} \end{array}$$
 もしくは 
$$\begin{array}{c} -\text{CO} \\ > \text{NR}^4 \end{array}$$
 を示し、X およ

び Y の少なくとも 1 つは水素原子および炭化水素基から選ばれる基以外の基、n は 0 または 1 である。なお、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、Z は炭化水素基またはハロゲンで置換された炭化水素基、N は SiR<sup>5</sup>、D<sub>n</sub>、(R<sup>5</sup> は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、D はハロゲン原子、-OCOR<sup>6</sup> または -OR<sup>6</sup>、p は 0 ~ 3 の整数を示す)、n は 0 ~ 10 の整数を示す。)

上記一般式 (1) において、m の値が 1 である  
 テトラシクロデセン誘導体の具体例としては、

8-カルボキシメチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、

8-メチル-8-カルボキシ n-プロピルテ  
 ラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセ  
 ン、

8-メチル-8-カルボキシイソプロピルテ  
 ラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセ  
 ン、

8-メチル-8-カルボキシ n-ブチルテ  
 シクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、

8-メチル-8-カルボキシ sec-ブチルテ  
 ラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセ  
 ン、

8-メチル-8-カルボキシ t-ブチルテ  
 シクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、

8-カルボキシブチル-9-フェニルテ  
 ラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、

8,9-ジカルボキシメチルテトラシクロ [4.4.  
 0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、

8-カルボキシシクロヘキシルテトラシクロ  
 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、

8-カルボキシ(4'-t-ブチルシクロヘキシ

8-カルボキシエチルテトラシクロ [4.4.0.  
 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、

8-カルボキシ n-プロピルテトラシクロ [4.  
 4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、

8-カルボキシイソプロピルテトラシクロ [4.  
 4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、

8-カルボキシ n-ブチルテトラシクロ [4.4.  
 0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、

8-カルボキシイソブチルテトラシクロ [4.4.  
 0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、

8-カルボキシ sec-ブチルテトラシクロ [4.  
 4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、

8-カルボキシ t-ブチルテトラシクロ [4.4.  
 0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、

8-カルボキシフェニルテトラシクロ [4.4.0.  
 1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、

8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシク  
 ロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、

8-メチル-8-カルボキシエチルテトラシク  
 ロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、

ル) テトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3  
 -ドデセン、

8-メチル-8-カルボキシシクロヘキシルテ  
 ラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデ  
 セン、

8-メチル-8-カルボキシ(4'-t-ブチル  
 シクロヘキシル) テトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.  
 1<sup>7,10</sup>] 3-ドデセン、

8-カルボキシメンチルテトラシクロ [4.4.0.  
 1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、

8-メチル-8-カルボキシメンチルテトラシ  
 クロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、

8-カルボキシボルニルテトラシクロ [4.4.0.  
 1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、

8-メチル-8-カルボキシボルニル [4.4.0.  
 1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、

8-カルボキシイソボルニル [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.  
 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、

8-メチル-8-カルボキシイソボルニル [4.  
 4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、

- 8-カルボキシアダマンチル [4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、
- 8-メチル-8-カルボキシアダマンチル [4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、
- 8-カルボキシビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプチル [4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、
- 8-メチル-8-カルボキシビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプチル [4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、
- 8-カルボキシテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデシル [4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、
- 8-メチル-8-カルボキシテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデシル [4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、
- 8-カルボキシトリシクロ [5.2.1.0<sup>2,3</sup>] - 8-デシル - [4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、
- 8-メチル-8-カルボキシトリシクロ [5.2.1.0<sup>2,3</sup>] - 8-デシル [4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、
- 1<sup>7,10</sup> - 3-ドデセン、
- 8-シアノテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、
- 9-メチル-8-シアノテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、
- 8-メチル-8-シアノテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、
- 8,9-ジメチル-8,9-ジシアノテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、
- 8-カルバモイルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、
- 8-N-メチルカルバモイルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、
- 8-N,N-ジエチルカルバモイルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、
- N,N,N',N'-テトラメチル-8,9-ジカルバモイルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、
- 8-クロルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、
- 3-ドデセン、
- 8-カルボキシペンタシクロ [6.5.1.1<sup>2,3</sup>.0<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 4-ペンタデシル [4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、
- 8-メチル-8-カルボキシペンタシクロ [6.5.1.1<sup>2,3</sup>.0<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 4-ペンタデシル [4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、
- 8-カルボキシトリシクロ [6.2.1.0<sup>2,3</sup>] - 9-ウンデシル [4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、
- 8-メチル-8-カルボキシトリシクロ [6.2.1.0<sup>2,3</sup>] - 9-ウンデシル [4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、
- 8-カルボキシペンタシクロ [6.6.1.1<sup>2,3</sup>.0<sup>2,3</sup>.0<sup>2,3</sup>] - 4-ヘキサデシル [4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、
- 8-メチル-8-カルボキシペンタシクロ [6.6.1.1<sup>2,3</sup>.0<sup>2,3</sup>.0<sup>2,3</sup>] - 4-ヘキサデシル [4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、
- 8-アセトキシテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、
- 8-メチル-8-クロルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、
- 8-クロロメチルカルボキシテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、
- 8-ジブロムプロピルカルボキシテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、
- 8-ジクロルプロピルカルボキシテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、
- 8-クロロフェニルカルボキシテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、
- 8-モノブロムフェニルカルボキシテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、
- 8-トリブロムフェニルカルボキシテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、
- 8,9-ジクロルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、
- 8-ブロムテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、
- 8-ブロムメチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、

8-トリブロムベンジルテトラシクロ [4.4.0.  
1<sup>10</sup>, 1<sup>11</sup>, 1<sup>12</sup>] -3-ドデセン、  
テトラシクロ [4.4.0.1<sup>10</sup>, 1<sup>11</sup>, 1<sup>12</sup>] -3-ドデ  
セン-8,9-ジカルボン酸無水物、  
8,9-ジメチル-テトラシクロ [4.4.0.1<sup>10</sup>,  
1<sup>11</sup>, 1<sup>12</sup>] -3-ドデセン-8,9-ジカルボン酸、  
無水物、  
テトラシクロ [4.4.0.1<sup>10</sup>, 1<sup>11</sup>, 1<sup>12</sup>] -3-ドデ  
セン-8,9-ジカルボン酸イミド、  
N-フェニル-5-メチルテトラシクロ [4.4.  
0.1<sup>10</sup>, 1<sup>11</sup>, 1<sup>12</sup>] -3-ドデセン-8,9-ジカ  
ルボン酸イミド、  
5-トリクロルシリルテトラシクロ [4.4.0.  
1<sup>10</sup>, 1<sup>11</sup>, 1<sup>12</sup>] -3-ドデセン、  
5-(ジメチルメトキシシリル) テトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>10</sup>, 1<sup>11</sup>, 1<sup>12</sup>] -3-ドデセン、  
8-(ジメチルアセチルシリル) テトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>10</sup>, 1<sup>11</sup>, 1<sup>12</sup>] -3-ドデセン、  
8-トリメチルシリルテトラシクロ [4.4.0.  
1<sup>10</sup>, 1<sup>11</sup>, 1<sup>12</sup>] -3-ドデセン

5-カルボキシフェニルビシクロ [2.2.1] -  
2-ヘブテン、  
5-メチル-5-カルボキシメチルビシクロ  
[2.2.1] -2-ヘブテン、  
5-カルボキシブチル-6-フェニルビシクロ  
[2.2.1] -2-ヘブテン、  
5,6-ジカルボキシメチルビシクロ [2.2.1]  
-2-ヘブテン、  
5-カルボキシシクロヘキシルビシクロ [2.2.  
1] -2-ヘブテン、  
5-カルボキシ-(4'-ヒープチルシクロヘキ  
シル) ビシクロ [2.2.1] -2-ヘブテン、  
5-メチル-5-カルボキシシクロヘキシルビ  
シクロ [2.2.1] -2-ヘブテン、  
5-メチル-5-カルボキシ-(4'-ヒープチル  
シクロヘキシル) ビシクロ [2.2.1] -2-ヘ  
ブテン、  
5-カルボキシメンチルビシクロ [2.2.1] -  
2-ヘブテン、  
5-メチル-カルボキシメンチルビシクロ [2.

などが挙げられる。

上記一般式(1)において、mの値が0である  
ビシクロ [2.2.1] -2-ヘブテンの具体例として  
は、

5-カルボキシメチルビシクロ [2.2.1] -2  
-ヘブテン、  
5-カルボキシエチルビシクロ [2.2.1] -2  
-ヘブテン、  
5-カルボキシn-プロピルビシクロ [2.2.1]  
-2-ヘブテン、  
5-カルボキシイソプロピルビシクロ [2.2.1]  
-2-ヘブテン、  
5-カルボキシn-ブチルビシクロ [2.2.1]  
-2-ヘブテン、  
5-カルボキシイソブチルビシクロ [2.2.1]  
-2-ヘブテン、  
5-カルボキシsec-ブチルビシクロ [2.2.1]  
-2-ヘブテン、  
5-カルボキシt-ブチルビシクロ [2.2.1]  
-2-ヘブテン、

2.1] -2-ヘブテン、  
5-カルボキシボルニルビシクロ [2.2.1] -  
2-ヘブテン、  
5-メチル-5-カルボキシボルニルビシクロ  
[2.2.1] -2-ヘブテン、  
5-カルボキシイソボルニルビシクロ [2.2.1]  
-2-ヘブテン、  
5-カルボキシアダマンチルビシクロ [2.2.1]  
-2-ヘブテン、  
5-メチル-5-カルボキシアダマンチルビシ  
クロ [2.2.1] -2-ヘブテン、  
5-カルボキシビシクロ [2.2.1] -2-ヘブ  
チル-ビシクロ [2.2.1] -2-ヘブテン、  
5-メチル-5-カルボキシビシクロ [2.2.1]  
-2-ヘブチル-ビシクロ [2.2.1] -2-ヘ  
ブテン、  
5-カルボキシテトラシクロ [4.4.0.1<sup>10</sup>,  
1<sup>11</sup>, 1<sup>12</sup>] -3-ドデシルビシクロ [2.2.1]  
-2-ヘブテン、  
5-メチル-5-カルボキシテトラシクロ [4.

- 4.0.1<sup>2</sup>, 1<sup>2</sup>, 1<sup>2</sup>] - 3-ドデシルビシクロ  
[2.2.1] - 2-ヘプテン、
- 5-カルボキシトリシクロ [5.2.1.0<sup>2</sup>, 2<sup>2</sup>] - 8  
-デシル-ビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテ  
ン、
- 5-メチル-5-カルボキシトリシクロ [5.2.  
1.0<sup>2</sup>, 2<sup>2</sup>] - 8-デシル-ビシクロ [2.2.1]  
- 2-ヘプテン、
- 5-カルボキシペンタシクロ [6.5.1.1<sup>2</sup>, 2<sup>2</sup>,  
0.2<sup>2</sup>, 0<sup>2</sup>, 1<sup>2</sup>] - 4-ペンタデシルビシクロ  
[2.2.1] - 2-ヘプテン、
- 5-メチル-5-カルボキシペンタシクロ [6.  
5.1.1<sup>2</sup>, 2<sup>2</sup>, 0.2<sup>2</sup>, 0<sup>2</sup>, 1<sup>2</sup>] - 4-ペンタデシル  
ビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、
- 5-カルボキシトリシクロ [6.2.1.0<sup>2</sup>, 2<sup>2</sup>] - 9  
-ウンデシルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘブ  
テン、
- 5-メチル-5-カルボキシトリシクロ [6.2.  
1.0<sup>2</sup>, 2<sup>2</sup>] - 9-ウンデシルビシクロ [2.2.1]  
- 2-ヘプテン、
- 2.1] - 2-ヘプテン、
- N, N, N', N'-テトラメチル-5, 6-ジカル  
バモイルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、
- 5-クロルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、
- 5-メチル-5-クロルビシクロ [2.2.1] -  
2-ヘプテン、
- 5-クロルメチルカルボキシビシクロ [2.2.1]  
- 2-ヘプテン、
- 5-ジブロムプロピルカルボキシビシクロ [2.  
2.1] - 2-ヘプテン、
- 5-ジクロルプロピルカルボキシビシクロ [2.  
2.1] - 2-ヘプテン、
- 5-クロルフェニルカルボキシビシクロ [2.2.  
1] - 2-ヘプテン、
- 5-モノブロムフェニルカルボキシビシクロ  
[2.2.1] - 2-ヘプテン、
- 5-トリブロムフェニルカルボキシビシクロ  
[2.2.1] - 2-ヘプテン、
- 5, 6-ジクロルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘブ  
テン、
- 5-カルボキシペンタシクロ [6.6.1.1<sup>2</sup>, 2<sup>2</sup>,  
0.2<sup>2</sup>, 0<sup>2</sup>, 1<sup>2</sup>] - 4-ヘキサデシルビシクロ  
[2.2.1] - 2-ヘプテン、
- 5-メチル-5-カルボキシペンタシクロ [6.  
6.1.1<sup>2</sup>, 2<sup>2</sup>, 0.2<sup>2</sup>, 0<sup>2</sup>, 1<sup>2</sup>] - 4-ヘキサデシル  
ビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、
- 5-アセトキシビシクロ [2.2.1] - 2-ヘブ  
テン、
- 5-シアノビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、
- 6-メチル-5-シアノビシクロ [2.2.1] -  
2-ヘプテン、
- 5-メチル-5-シアノビシクロ [2.2.1] -  
2-ヘプテン
- 5, 6-ジメチル-5, 6-ジシアノビシクロ [2.  
2.1] - 2-ヘプテン、
- 5-カルバモイルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘ  
プテン、
- 5-N-メチルカルバモイルビシクロ [2.2.1]  
- 2-ヘプテン、
- 5-N, N-ジエチルカルバモイルビシクロ [2.  
2.1] - 2-ヘプテン、
- 5-ブロムメチルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘ  
プテン、
- 5-ブロムメチルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘ  
プテン、
- 5-トリブロムベンジルカルボキシビシクロ  
[2.2.1] - 2-ヘプテン、
- ビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン-5, 6-ジ  
カルボン酸無水物、
- 5, 6-ジメチルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘブ  
テン-5, 6-ジカルボン酸無水物
- ビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン-5, 6-ジ  
カルボン酸イミド、
- N-フェニル-5-メチルビシクロ [2.2.1]  
- 2-ヘプテン-ジカルボン酸イミド、
- 5-トリクロルシリルビシクロ [2.2.1] - 2  
-ヘプテン、
- 5-(ジメチルメトキシシリル)ビシクロ [2.2.  
1] - 2-ヘプテン、
- 5-(ジメチルアセチルシリル)ビシクロ [2.2.  
1] - 2-ヘプテン、

5-トリメチルシリルビシクロ [2.2.1]-2  
-ヘプテン  
などが挙げられる。

上記の一般式(1)で表わされる化合物において、極性置換基としては、得られる重合体が高いガラス転移温度と低い吸湿性を有することとなる点で、式  $(CH_2)_nCOOR^1$  で表わされるカルボン酸エステル基が好ましい。

また、カルボン酸エステル基はテトラシクロドデセン誘導体1分子当たり1個であることが、得られる重合体の吸湿性が低くなる点で好ましい。

また、式  $(CH_2)_nCOOR^1$  で示されるカルボン酸エステル基のうち、nの値が小さいものほど、得られる重合体のガラス転移温度が高くなるので好ましい。さらに、通常、式  $(CH_2)_nCOOR^1$  においてはn=0であることが、モノマーを合成する上で、また、得られる重合体に良好な特性が得られる上で好ましい。R<sup>1</sup>は炭素数1~20の炭化水素基であるが、炭素数が多くなるほど重合体の吸湿性が小さくなるので好ましい。しかし、得られる重

合体のガラス転移温度とのバランスの点から、炭素数1~4の鎖状炭化水素基、または炭素数5以上の(多)環状炭化水素基が好ましい。

さらに、カルボン酸エステル基が結合した炭素原子に炭素数1~10の炭化水素基が置換されているものが、得られる重合体のガラス転移温度を低下せずに吸湿性を低下させるので好ましく、特にメチル基が置換されたものは、原料単量体を合成するのが容易な点で好ましい。

上記の一般式(1)で表わされる少なくとも1種の化合物の重合体を水素添加して得られる重合体または該誘導体と他の共重合性モノマーとの共重合体を水素添加して得られる重合体により、本発明の光学材料が構成される。共重合体とされる場合において、当該共重合体に含有される一般式(1)の単量体の割合は、5モル%以上好ましくは20モル%以上である。そして共重合体とする場合における共重合性単量体としては、メタセシス触媒によって開環重合し得る単量体および重合体の主鎖に炭素-炭素二重結合を有する一部重合さ

れた低分子量の重合体を挙げることができる。

また、上記一般式(1)においてmが1であるテトラシクロドデセン誘導体は、環状オレフィン化合物と開環共重合して共重合体を形成することも可能である。斯かる環状オレフィン化合物の具体例としては、シクロペンテン、シクロオクテン、1,5-シクロオクタジエン、1,5,9-シクロドデカトリエンなどのシクロオレフィン、ビシクロ [2.2.1]-2-ヘプテン、トリシクロ [5.2.1.0<sup>2,5</sup>]-8-デカン、トリシクロ [5.2.1.0<sup>2,5</sup>]-3-デカン、トリシクロ [6.2.1.0<sup>2,5</sup>]-9-ウンデセン、トリシクロ [6.2.1.0<sup>2,5</sup>]-4-ウンデセン、テトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>3,8</sup>]-3-ドデセン、ペンタシクロ [6.5.1.1<sup>2,5</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,8</sup>]-4-ペンタデセン、ペンタシクロ [6.6.1.1<sup>2,5</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,8</sup>]-4-ヘキサデセン、ペンタシクロ [6.5.1.1<sup>2,5</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,8</sup>]-11-ペンタデセンなどのポリシクロアルケン類を挙げることができる。

上記のポリシクロアルケンは、共重合体の吸湿

性を低下させ、かつ共重合体のガラス転移温度をコントロールするのに有用である。従って、テトラシクロドデセンの単独またはビシクロヘプテンとの共重合体のガラス転移温度が高くても熱分解温度に近く、あるいはそれ以上である場合には、シクロオレフィンと共重合させることにより、ガラス転移温度を、実際に成形を容易にし得る温度にまで低下させることができる。

また、得られる重合体のガラス転移温度が低くて100℃以下の場合には、ポリシクロアルケンを共重合させることによって、重合体の吸湿性を低くし、またガラス転移温度を上げることができる。

また、一般式(1)で表わされる化合物は、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン非共役ジエン共重合ゴム、ポリノルボルネン、ポリペンタナマーなどの重合体の主鎖に炭素-炭素二重結合を含んだ不飽和炭化水素系ポリマーと共重合することもできる。

上記のようにして得られる(共)重合体は飽和

吸水率が1.8%以下、ガラス転移温度が100℃以上のもが好ましい。飽和吸水率は1.2%以下であることがより好ましく、0.8%以下が最も好ましい。ガラス転移温度は120℃以上のもがより好ましい。

開環(共)重合体を製造する際に用いられるメタセシス触媒とは、通常(a)W、Mo およびRe の化合物から選ばれた少なくとも1種と、(b)デミングの周期律表ⅠA、ⅡA、ⅡB、ⅢA、ⅣAあるいはⅣB族元素の化合物で少なくとも1つの元素—炭素結合あるいは元素—水素結合を有するものから選ばれた少なくとも1種との組合せからなる触媒であるが、触媒活性を高める添加剤を加えたものであってもよい。

(a)成分として適当なW、Mo あるいはRe の化合物は、これらのハロゲン化物、オキシハロゲン化物、アルコキシハロゲン化物、アルコキシド、カルボン酸塩、(オキシ)アセチルアセトネート、カルボニル錯体、アセトニトリル錯体、ヒドライド錯体、およびその錯体、あるいはこれらの組合

するものあるいはこれらの水素化物である。具体的な例としては、 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ 、 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Na}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Na}$ 、 $\text{CH}_3\text{MgI}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$ 、 $\text{CH}_3\text{MgBr}$ 、 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ 、 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{MgCl}$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Zn}$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cd}$ 、 $\text{CaZn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{B}$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{B}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Al}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{AlCl}_2$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ 、 $\text{LiAl}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Al-O}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{AlCl}_2$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}$ 、 $(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlOC}_4\text{H}_9$ 、 $(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{Al}$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Al}_2\text{Cl}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SiH}$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Al}$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Al}$ 、 $\text{LiB}$ 、 $\text{NaB}$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{NaBH}_4$ 、 $\text{AlH}_3$ 、 $\text{LiAlH}_4$ 、 $\text{BH}_3$  および  $\text{TiH}_4$  などが挙げられる。また反応によってこれらの化合物を生成する2種以上の化合物の混合物を用いることもできる。

特に好ましいものの例としては、 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Al}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{AlCl}_2$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Al}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{AlCl}_2$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlOC}_4\text{H}_9$ 、

せであるが、WおよびMo の化合物、特にこれらのハロゲン化物、オキシハロゲン化物およびアルコキシハロゲン化物が重合活性、実用性の点から好ましい。また反応によって上記の化合物を生成する2種以上の化合物の混合物であってもよい。これらの化合物は適当な錯化剤例えば $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  などによって錯化されていてもよい。

具体的な例としては $\text{WCl}_6$ 、 $\text{WCl}_5$ 、 $\text{WCl}_4$ 、 $\text{WBr}_6$ 、 $\text{WBr}_5$ 、 $\text{WBr}_4$ 、 $\text{MoCl}_6$ 、 $\text{MoCl}_5$ 、 $\text{MoCl}_4$ 、 $\text{ReCl}_6$ 、 $\text{ReCl}_5$ 、 $\text{ReCl}_4$ 、 $\text{ReOCl}_3$ 、 $\text{ReOCl}_2$ 、 $\text{ReOBr}_3$ 、 $\text{W}(\text{OC}_6\text{H}_5)_6$ 、 $\text{WCl}_5(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Mo}(\text{OC}_6\text{H}_5)_5\text{Cl}$ 、 $\text{Mo}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 、 $\text{W}(\text{OCOR})_6$ 、 $\text{W}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 、 $\text{ReOBr}_3\cdot\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、 $\text{WCl}_5\cdot\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、 $\text{WCl}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ 、 $\text{W}(\text{CO})_6\cdot\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、 $\text{W}(\text{CO})_6\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2$ 、などが挙げられる。また上記のうち特に好ましい化合物として $\text{MoCl}_5$ 、 $\text{Mo}(\text{OC}_6\text{H}_5)_5\text{Cl}$ 、 $\text{WCl}_5$ 、 $\text{W}(\text{OC}_6\text{H}_5)_5\text{Cl}$ などが挙げられる。

(b)成分として適当な化合物は周期律表のⅠA、ⅡA、ⅡB、ⅢA、ⅣAまたはⅣB族元素の化合物であって少なくとも一つの元素—炭素結合を有

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCN}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}$ 、 $(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{Al}$ 、 $(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Al}$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Al}$ などを挙げるができる。

(a)成分と(b)成分の量的関係は金属原子比で(a):(b)が1:1~1:20、好ましくは1:2~1:10の範囲で用いられる。

上記の(a)および(b)の二成分から調製された触媒は、通常本発明の光学材料をえるための重合反応において高い活性を有するが、望まれる場合には更に次に挙げるような(c)成分(活性化剤)を添加することによって、一層高活性な触媒を得ることもできる。

(c)成分としては各種の化合物を使用することができるが、特に好適に使用される化合物には次のものが含まれる。

(1)単体ハウ素、 $\text{BP}_3$ 、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{B}(\text{O-}n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ 、

$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{B}$ 、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{BO}_3$ などのハウ素の非有機金属化合物、 $\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$ などのケイ素の非有機金属化合物、

(2)アルコール類、ヒドロパーオキシド類およびバ



- ーオキシド類、
- (3) 水、
- (4) 酸素、
- (5) アルデヒドおよびケトンなどのカルボニル化合物およびその重合体、
- (6) エチレンオキシド、エピクロロヒドリン、オキセタンなどの環状エーテル類、
- (7) N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アニリン、モルホリン、ピペリジンなどのアミン類およびアゾベンゼンなどのアゾ化合物、
- (8) N-ニトロソジメチルアミン、N-ニトロソジフェニルアミンなどのN-ニトロソ化合物、
- (9) トリクロロメラミン、N-クロロサクシノイミド、フェニルスルフェニルクロリドなどのS-ClまたはR-Cl基を含む化合物などが含まれる。

また、(a)成分と(b)成分の量的関係は、添加する(c)成分の種類によってきわめて多様に変化するため一律に規定することはできないが、多くの場合

ン、ジクロロエタン、ヘキサメチレンジブロミド、クロロベンゼンなどのハロゲン化アルカン、アリールなどの化合物、酢酸エチル、プロピオン酸メチルなどの飽和カルボン酸エステル類などが挙げられる。

メタセシス関連重合で得られる重合体の水素添加反応は通常の方法によって行なわれる。この水素添加反応において使用される触媒は、通常のオレフィン性化合物の水素添加反応に用いられているものを使用することができる。

例えば、不均一系触媒としては、パラジウム、白金、ニッケル、ロジウム、ルチニウムなどの触媒物質を、カーボン、シリカ、アルミナ、チタニアなどの担体に担持させた固体触媒などが挙げられる。

また、均一系触媒としては、ナフテン酸ニッケル/トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート/トリエチルアルミニウム、オクタン酸コバルト/n-ブチルリチウム、チタノセンジクロリド/ジエチルアルミニウムモノクロリド、

(c)/(a) (モル比) が 0.005~10、好ましくは0.05~1.0 の範囲で用いられる。

得られる開環(共)重合体の分子量は、触媒の種類および濃度、重合温度、溶媒の種類および量並びに単量体濃度などの反応条件を変えることによって調節することが可能であるが、より好ましくは、 $\alpha$ -オレフィン類、 $\alpha, \omega$ -ジオレフィン類、またはアセチレン類などの分子内に少なくとも1つの炭素間二重結合または炭素間三重結合を有する化合物あるいは塩化アリル、酢酸アリル、トリメチルアリロキシランなどの極性アリル化合物の適当量を反応系に添加することにより調節される。

重合反応において用いられる溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどのアルカン類、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナンなどのシクロアルカン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメンなどの芳香族化合物、クロロブタン、ブロムヘキサ

ン、酢酸ロジウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムなどのロジウム触媒などを挙げることができる。

水素添加反応は、常圧~300 気圧、好ましくは3~150 気圧の水素ガス雰囲気下において、0~150 °C、好ましくは20~150 °Cで行なうことができる。

このように水素添加することにより、得られる(共)重合体は優れた熱安定性を有するものとなり、その結果、成形加工時や製品としての使用時の加熱によってその特性が劣化することがない。水素添加率は、通常、50%以上、好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%である。水素添加率が50%未満の場合には、熱安定性の改良効果が小さい。

本発明の光学材料は、公知の酸化防止剤、例えば2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,2'-ジオキシ-3,3'-ジ-*t*-ブチル-5,5'-ジメチルジフェニルメタン、フェニル- $\beta$ -ナフチルアミン、あるいは紫外線吸収剤、例えば2,4

ーグヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2'-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノンなどを添加することによって安定化することができる。また加工性を向上させるために溶剤などの従来樹脂加工において用いられている添加剤を添加することもできる。

本発明の光学材料は、種々の公知の成形手段を適用して光学製品とすることができる。すなわち、射出成形法、圧縮成形法、押出し成形法などを利用することができる。

本発明による光学材料には、その表面に、熱硬化法、紫外線硬化法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンブレーティング法などの方法により、無機化合物、シランカップリング剤などの有機シリコン化合物、アクリル系モノマー、ビニルモノマー、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素系樹脂、シリコン樹脂などをハードコートすることにより、耐熱性、光学特性、耐薬品性、耐摩耗性、透湿性などを向上させることができる。

内に、構造式(1)で示されるモノマー8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>3,4</sup>]-3-ドデセン50gと、1,2-ジタロルエタン200ccと、分子量調節剤である1-ヘキセン0.38gと、触媒であるWCl<sub>6</sub>の濃度0.05M/lのクロロベンゼン溶液の9.16ccと、パラアルデヒドの濃度0.1M/lの1,2-ジタロルエタン溶液の8.87ccと、トリイソブチルアルミニウムの濃度0.5M/lのトルエン溶液の3.7ccとを加え、60℃で10時間反応させ、固有粘度(η<sub>inh</sub>)0.78dl/g(クロロホルム中、30℃、濃度0.5g/dl)のポリマー45gを得た。

このポリマー20gを400ccのトルエンに溶解し、ナフテン酸ニッケル(ニッケル濃度5%)25gとトリエチルアルミニウムの濃度1M/lのトルエン溶液64ccを加え、水素ガス圧を50Kg/cm<sup>2</sup>仕込んで60℃で15時間水素添加反応させた。

得られた重合体を塩酸酸性の大過剰量のメタノール中に注ぎ、触媒を分解除去して重合体を回収し、さらに乾燥した。

本発明の光学材料の用途は特に制限されるものではなく、広い範囲にわたって使用することができる。例えば、一般カメラ用レンズ、ビデオカメラ用レンズ、望遠鏡用レンズ、レーザービーム用レンズなどのレンズ、光学式ビデオディスク、オーディオディスク、文書ファイルディスク、メモリディスクなどの光ディスクに特に好適に使用することができる。

#### 【効果】

本発明の光学材料は、一般式(I)で表わされる化合物の重合体または共重合体の水素添加物よりなるものであるため、優れた光学的特性すなわち高い透明性と低複屈折性を有すると共に優れた耐熱性および大きな機械的強度を有し、しかも十分な耐湿性を有し、さらに良好な成形性を有する。

#### 【実施例】

以下、本発明の実施例について述べるが、本発明がこれらに限定されるものではない。

#### 実施例1

窒素雰囲気下において、窒素置換した反応容器

得られたポリマーを300℃でプレス成形して試験片を作製し、この試験片について、諸特性を測定した。結果を第1表に示す。

#### 実施例2

モノマーとして構造式(2)で示される8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>3,4</sup>]-3-ドデセン50gを用いたほかは実施例1と同様にして、固有粘度(η<sub>inh</sub>)0.56dl/g(クロロホルム中、30℃、濃度0.5g/dl)のポリマーを得、これに実施例1と同様にして水素添加反応を行って重合体を得た。

この重合体を実施例1と同様に成形加工して試験片を作製し、同様に諸特性を測定した。

試験結果を第1表に示す。

#### 実施例3

モノマーとして構造式(2)で示される8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>3,4</sup>]-3-ドデセン42.5gと、構造式(4)で示される5-メチル-5-カルボキシシクロヘキシルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテ

ン7.5gとを用い、実施例1と同様に開環重合を行って固有粘度0.73dl/gのポリマーを得た。

このポリマー50gをテトラテトラヒドロフラン1000mlに溶解し、Rh濃度が2%のRh/C触媒1.0gを用い、水素ガス圧140Kg/cm<sup>2</sup>、温度120℃で7時間反応させ、水添率70%の重合体を得た。触媒を遠別し、重合体を凝固させて回収し、実施例1と同様に成形加工して試験片を作製し、同様に諸特性を測定した。試験結果を第1表に示す。

#### 実施例4

モノマーとして構造式(2)で示される8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>3,4</sup>]-3-ノデセン40gと、構造式(5)で示されるシクロペンテン40gとを用い、同様に開環重合を行って固有粘度0.74dl/gのポリマーを得た。

このポリマーについて実施例3と同様にして水素添加を行い、水添率70%の重合体を調製し、実施例1と同様に成形加工して試験片を作製し、同様に諸特性を測定した。試験結果を第1表に示す。

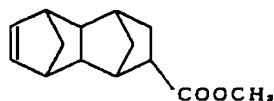
(6)で示される8-メチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>3,4</sup>]-3-ノデセンを三塩化ルニウム水和物触媒を用い、n-ブタノール溶媒中で反応させて開環重合物を合成し、実施例1と同様に成形加工して試験片を作製し、同様に諸特性を測定した。試験結果を第1表に示す。

#### 比較例4

比較例3で合成した重合体をテトラヒドロフラン溶媒中において、Pd濃度が2%のPd/ケイソウ土触媒で水素ガス圧50Kg/cm<sup>2</sup>の条件で水添重合体を調製した。水添率は90%であった。触媒を遠別し、重合体を凝固させて回収した。実施例1と同様に成形加工して試験片を作製し、同様に諸特性を測定した。試験結果を第1表に示す。

以上において使用したモノマーの構造式は、次のとおりである。

#### 構造式(1)



#### 比較例1

構造式(3)で示される5-カルボキシメチル-ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンをモノマーとして用い、実施例1で用いた六塩化タングステン-トリイソブチルアルミニウム-パラアルデヒド触媒および分子量調整剤として1-ヘキセンを用いて実施例1と同様にして固有粘度(η<sub>inh</sub>)0.56dl/g(クロロホルム中、30℃、濃度0.5g/dl)のポリマーを得、これを水素添加反応を行わずに実施例1と同様に成形加工して試験片を作成し、同様に諸特性を測定した。

試験結果を第1表に示す。

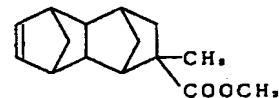
#### 比較例2

比較例1と同じ構造の固有粘度0.74dl/gのポリマーを実施例1と同様の条件で水素添加し、水添率90%の重合体を調製し、実施例1と同様に同様に成形加工して試験片を作製し、諸特性を測定した。試験結果を第1表に示す。

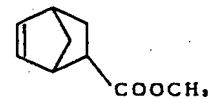
#### 比較例3

モノマーとして極性置換基を有しない構造式

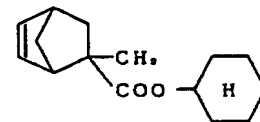
#### 構造式(2)



#### 構造式(3)



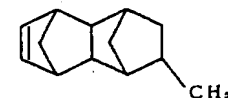
#### 構造式(4)



#### 構造式(5)



#### 構造式(6)



特開平1-132626 (12)

なお、試験片の諸特性の測定方法は次のとおりである。

ガラス転移温度

定差熱量計 (DSC) により、窒素雰囲気下において 10/分の昇温速度で測定した。

飽和吸水率

試料を水中に浸して試料に水を吸収させ、平衡状態に到達した後の試料の重量  $w_1$  を測定し、その後、この試料を乾燥した窒素気流下で 200℃ に加熱し、これによって放出された水分量  $w_2$  をコールフィッシャー法によって定量し、次式によって飽和吸水率を算出した。

$$\text{飽和吸水率} = \frac{w_2}{w_1 - w_2} \times 100 (\%)$$

複屈折値

エリプソメーターによって測定した。

水素添加率

$^1\text{H-NMR}$  を用い、試験片重合体のオレフィン性プロトンの消失割合を測定した。

光劣化性

厚さ 1mm の試験片をフェードメーターによりカーボンアーク燈の光を 100 時間照射した後の試験片の着色状態を観べた。

接着性

樹脂基板上にアルミニウムを蒸着し、1mm×1mm の篩罫目 100 個をカッターで刻み、セロテープ剝離試験を行って接着性を評価した。すなわち剝離された罫目の数が 10 以下のものを「○」とし、11 以上のものを「×」とした。

第 1 表から明らかなように、本発明に係る (共) 重合体によれば、優れた光学的性質、低吸湿性、耐熱性および耐光性を有する光学材料を提供することができる。

第 1 表

実施例	水素添加率	ガラス転移温度 (℃)	飽和吸水率 (%)	光線透過率 (%)	複屈折 (nm)	光劣化	接着性
実施例 1	80	172	0.50	88	20 以下	なし	○
実施例 2	80	188	0.35	90	20 以下	なし	○
実施例 3	70	154	0.32	90	20 以下	なし	○
実施例 4	70	146	0.30	89	20 以下	なし	○
比較例 1	0	78	1.95	88	20 以下	黄変	○
比較例 2	90	52	1.85	90	20 以下	なし	○
比較例 3	0	205	0.15	90	20 以下	黄変	×
比較例 4	90	185	0.15	90	20 以下	なし	×

特許庁長官 吉 田 文 相 殿

## 1. 事件の表示

特照照 6 2 - 2 8 8 5 2 8 号

## 2. 発明の名称

光 学 材 料

### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区築地二丁目11番24号

名 称 (417) 日本合成ゴム株式会社

#### 4. 代理人

住 所 東京都千代田区神田駿河台三丁目3番地  
五明館ビル

氏 名 (7875) 弁理士 大 井 正 彦  
電 話 2 9 3 - 2 9 7 1

## 5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

## 6. 補正の内容

(1) 明細書第 8 頁第 2 行を下記のように訂正する

—11—ペンタデセン、ジシクロペンタジエン、ペンタシクロ  $[6.5.1.1^{2,4}.0^{3,6}.0^{5,8}]$ —ペンタデカ—4,11—ジエン、上記一般式(1)において  $m=0$  の化合物などのポリシクロアルケン類を挙げることができる。」

(3) 同第33頁第1行を下記のように訂正する。

「ン、塩化メチレン、ジクロルエタン、ヘキサメチレンジブロミド、」

(4) 同第33頁第4行を下記のように訂正する。

「チルなどの飽和カルボン酸エステル類およびエーテル類などが挙げ」

(5) 同第39頁第3行を下記のように訂正する。

「このポリマー50gをテトラヒドロフラン」

(6) 同第40頁第1行乃至第19行間を下記のように訂正する。

### 「實施例 5」

構造式(4)で示される5-カルボキシシクロヘキシルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンをモノマーとして用い、実施例1で用いた六塩化タングステントリイソブチルアルミニウム-パラアル

「12.5, 17.10」 - 3 - ドデセン、」

(2) 同第25頁第2行乃至第19行間を下記のように訂正する。

「また、上記一般式(1)において $m$ が1であるテトラシクロドデセン誘導体は、ガラス転移点の高い重合体を得られる点で $m=0$ のものより好ましく、環状オレフィン化合物と開環共重合して共重合体を形成することも可能である。斯かる環状オレフィン化合物の具体例としては、シクロペンテン、シクロオクテン、1,5-シクロオクタジエン、1,5,9-シクロドデカトリエンなどのシクロオレフィン、ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,5</sup>]-8-デセン、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,5</sup>]-3-デセン、トリシクロ[6.2.1.0<sup>1,5</sup>]-9-ウンデセン、トリシクロ[6.2.1.0<sup>1,5</sup>]-4-ウンデセン、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、ペンタシクロ[6.5.1.1<sup>2,5</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>8,13</sup>]-4-ペンタデセン、ペンタシクロ[6.6.1.1<sup>2,5</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>8,14</sup>]-4-ヘキサデセン、ペンタシクロ[6.5.1.1<sup>2,5</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>8,13</sup>]

デヒド触媒および分子量調整剤として1-ヘキセンを用いて実施例1と同様にして固有粘度( $\eta_{sp}/c$ )が0.70 dl/g(クロロホルム中、30℃、濃度0.5 g/dl)のポリマーを得た。

このポリマーを実施例1と同様の条件で水素添加し、水添率96%の重合体を調製し、実施例1と同様に成形加工して試験片を作製し、諸特性を測定した。試験結果を第1表に示す。

### 比較例 1

実施例 5 と同じ構造の固有粘度が 0.56 dl/g (クロロホルム中、30℃、濃度 0.5 g/dl) のポリマーを得、これを水素添加反応を行わずに実施例 1 と同様に成形加工して試験片を作成し、同様に諸特性を測定した。試験結果を第 1 表に示す。

**比較例 2」**

(7) 同第41頁第7行を下記のように訂正する。

「比較例 3」

(8) 同第41頁第8行中「比較例3」を「比較例2」と訂正する。

(9) 同第45頁の第1表を別紙のように訂正する。

(別 紙)

第 1 表

実施例	水 素 添加率	ガラス転移温度 (℃)	飽和吸水率 (%)	光線透過率 (%)	複屈折 (nm)	光劣化	接着性
実施例 1	80	172	0.50	88	20以下	なし	○
実施例 2	80	188	0.35	90	20以下	なし	○
実施例 3	70	154	0.32	90	20以下	なし	○
実施例 4	70	146	0.30	89	20以下	なし	○
実施例 5	96	90	0.27	90	20以下	なし	○
比較例 1	0	78	1.95	88	20以下	黄変	○
比較例 2	0	205	0.15	90	20以下	黄変	×
比較例 3	90	185	0.15	90	20以下	なし	×